

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003466

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl. C07C303/02
C07C309/13
H01B 1/06
H01B 13/00
H01M 8/02
H01M 8/10
H01M 10/40
// C07D251/24

(21)Application number : 2000-189621 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.2000 (72)Inventor : OKADA SHINJI
WATAKABE ATSUSHI

(54) NEW FLUORINE-CONTAINING COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorine-containing nitrile compound containing a sulfonic group and a cyano group and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: A compound represented by formula $\text{FSO}_2\text{CF}_2[\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]_n\text{CN}$ ((n) is 0, 1, 2 or 3) is hydrolyzed in the presence of a tertiary amine and brought into contact with an acid type ion exchange resin to give the fluorine-containing nitrile compound represented by formula $\text{HOSO}_2\text{CF}_2[\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]_n\text{CN}$ ((n) is 1, 2 or 3).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

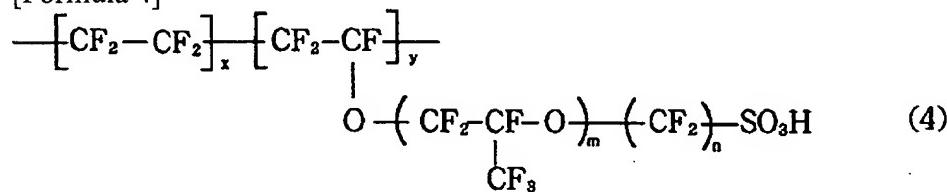
[Field of the Invention] This invention relates to the new fluorine-containing nitril compound containing a sulfonic group (-SO₃H), and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the field of a fuel cell, the perfluorocarbon polymer (a perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer is called hereafter.) of the sulfonic group content which has the structure of a formula (4) as the film and a proton conductor of a catalyst bed is mainly used.

[0003]

[Formula 4]



[0004] (As the inside of a formula, and x, comparatively, x:y is about 20:1-2:1 and m is an integer of y whose n is 1-12 in 0, 1, or 2.) [0005] This copolymer is CF₂=CF₂. CF₂=CFO [CF₂CF(CF₃)O] After obtaining the copolymer which carries out radical copolymerization of m (CF₂)_n SO₂F, and has a fluoro sulfonyl group (-SO₂F) at the end of a side chain and hydrolyzing this fluoro sulfonyl group by the base, it is compounded by carrying out the ion exchange with proton acid. Usually, the polymer of m= 1 and n= 2 is used.

[0006] On the structure, since the above-mentioned perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer did not contain any hydrogen, it is physical very [chemically and] stable, and can operate a fuel cell at comparatively high temperature, and its cell engine performance improved substantially. A deer is carried out, and as for a fuel cell, operating in an elevated temperature further is desirable in order to reduce the catalyst poisoning by the carbon monoxide contained in the hydrogen gas of a fuel. However, since this is a polymer non-constructing a bridge although the configuration is held with the par FURUO carbon chain when the above-mentioned polymer is formed in the film etc., the reinforcement and endurance in an elevated temperature have the technical problem that there is nothing, if not necessarily enough.

[0007] Although it was thought suitable to use the perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer over which the bridge was constructed fundamentally in order to conquer the above-mentioned technical problem, the available bridge formation perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer was not known industrially conventionally.

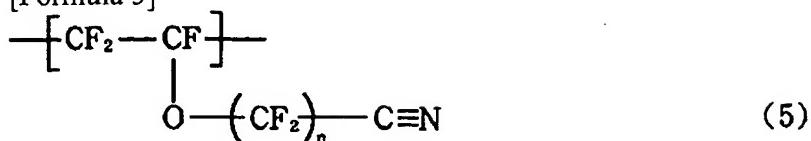
[0008] On the other hand, as a perfluorocarbon polymer which can construct a bridge, it is a side chain. - It is CN. The polymer which has a radical is well-known (see JP,6-340710,A etc.).

[0009] formula which specifically has the following repeat unit (5) ** (6) The perfluorocarbon polymer

expressed is illustrated.

[0010]

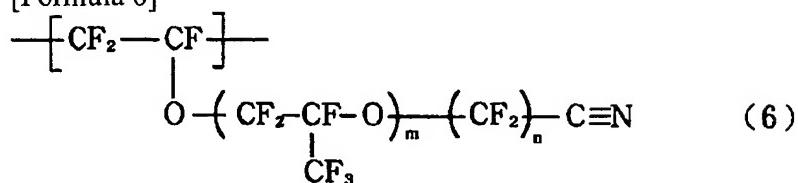
[Formula 5]



(The inside of a formula, integer of n=1-12)

[0011]

[Formula 6]

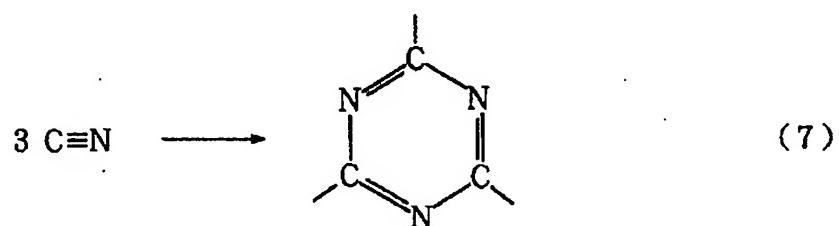


(The inside of a formula, integer of m= 1 and 2 n=1-4)

[0012] Inside of the compound expressed with the above-mentioned formula - CN It is a formula, using a radical as a catalyst for tetra-phenyl tin, triphenyltin hydroxide, Zn (C₇F₁₅CO₂)₂, Co (C₇F₁₅CO₂)₂, 1-perfluoro octane sulfonic acid, 2-ethylhexylamine, an aniline, etc. (7) A bridge formation perfluorocarbon polymer is formed by making a triazine ring generate by 3 quantification reactions.

[0013]

[Formula 7]



They are two pieces to intramolecular further again. - CN A bridge formation perfluorocarbon polymer can be obtained also by performing the reaction same about the perfluorocarbon compound which has a radical (for example, United States patent No. 3,317,484). They are two pieces to this intramolecular. - CN The compound concretely shown in following type (8-1) - (8-5) as a perfluorocarbon compound which has a radical is illustrated, and especially the boiling point can use a thing higher than near a room temperature suitably in these.

[0014]

[Formula 8]



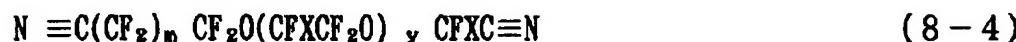
(式中、n = 2 ~ 1 2 の整数)



(式中、n = 0 ~ 1 2 の整数、X=F 又はCF₃)



(式中、n = 2 ~ 1 2 の整数、X=F 又はCF₃)



(式中、n = 0 ~ 1 2 の整数、y = 0 ~ 1 0 0 の整数、X=F 又はCF₃)



(式中、n = 2 ~ 1 2 の整数、u+w = 0 ~ 1 0 0 の整数、X=F 又はCF₃)

therefore, if the perfluorocarbon polymer which has -SO₃H radical, or the perfluoro compound which has two or more -CN radicals like formula (8-1) - (8-5) is mixed and crosslinking reaction is made to perform, it will be thought that the bridge formation perfluorocarbon polymer containing a sulfonic group is obtained. A radical and -CN the perfluorocarbon compound which has both radicals -- compounding -- formula (5) ** (6) like -- a side chain -CN

[0015] However, -SO₃H Radical - CN The perfluoro compound which has both radicals is not known conventionally.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention has a sulfonic group and a cyano group, and it is useful as an electrolyte in itself, and it aims at offering the new fluorine-containing compound and its manufacture approach of reference non-** which can perform the triazine ring formation reaction by 3 quantification of a cyano group.

[0017]

[Means for Solving the Problem] It will be a formula if this invention is followed. (1) New sulfonic group content fluorine-containing nitryl compound ** expressed is offered.

[0018]

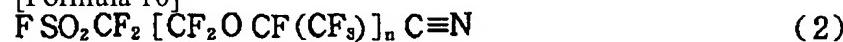
[Formula 9]



(The inside of a formula, n= 0, 1 and 2, or 3)

Moreover, it will be a formula if this invention is followed. (2) [0019]

[Formula 10]



(The inside of a formula, n= 0, 1 and 2, or 3)

[0020] Formula characterized by making acid type ion exchange resin contact after coming out and hydrolyzing the fluoro sulfonyl group of a fluorine-containing compound expressed under existence of tertiary amine (1) Manufacture approach ** of a fluorine-containing nitryl compound expressed is offered.

[0021]

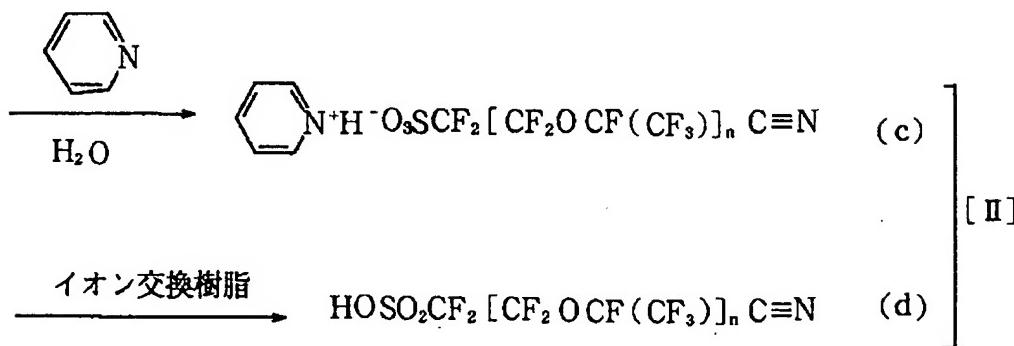
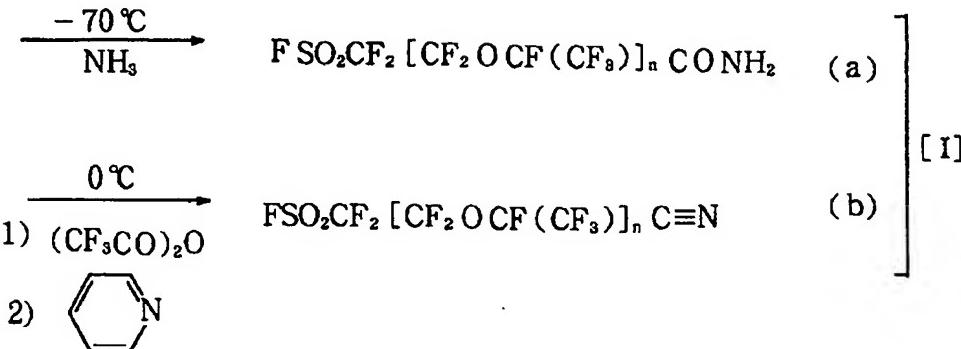
[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0022] the fluorine-containing nitryl compound of this invention -- for example, the following schemes -

- following -- two steps of reactions -- it is compoundable by [I (a)], (b) and [II] (c), and (d).

[0023]

[Formula 11]



[0024] [I] The reaction of (a) and (b) is a formula. (1) Formula used as the starting material of compound composition of this invention expressed (2) It is the reaction which compounds the fluoro sulfonyl group content fluorine-containing compound expressed.

[0025] the carboxylic-acid full ora whose reaction (a) of the preceding paragraph of said fluorine-containing compound used as this starting material is acid halide -- the id -- it is the alternative amidation reaction of the fluoro formyl group (-COF) of a derivative. Specifically, the amidation concerned is a formula (9).

[0026]

[Formula 12]



(n has the already defined semantics among a formula.)

[0027] It is the fluorine-containing compound (carboxylic-acid full ora id derivative) come out of and expressed in an aprotic solvent and under low temperature NH₃ You make it contact and it is carried out by amidating only a fluoro formyl group selectively.

[0028] NH₃ Formula (9) As for the temperature to which a compound is contacted, it is desirable preferably that it is -80 degrees C - -30 degrees C low temperature -100 degrees C - 30 degrees C in order to raise the selectivity of the amidation about a fluoro formyl group.

[0029] As an aprotic solvent used for a reaction, it is diethylether, tetrahydrofuran, diphenyl ether,

hexane, octane, fluorobenzene, bromobenzene, 2H, and 3H-perfluoro pentane, 1H-perfluoro hexane, 1, and 1-dichloro, for example. - It is 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propane, 1, and 3-dichloro. - 1, 1, 2, 2, a 3-pentafluoro propane, dimethylformamide, dimethylacetamide, a methylene chloride a carbon tetrachloride, mono-glyme a jig lime, etc. be used suitably

[0030] NH₃ in order that the amount used may raise the selectivity of amidation -- formula (9) the carboxylic-acid full ora expressed -- the id -- a derivative -- receiving -- a 0.8 to 1.5 time mol -- it is a 1.0 to 1.2 time mol preferably.

[0031] In order to make a fluoro formyl group amide selectively in this amidation reaction, it is the concentration of a fluorine-containing compound NH₃. It is important to make it react in the superfluous condition to concentration. For that, the whole quantity of a fluorine-containing compound is taught to the reaction container, and it is NH₃. It is desirable to carry out division supply with means, such as dropping, into the fluorine-containing compound concerned.

[0032] Reaction time is reaction temperature and NH₃. Although it may change with a mole ratio, the amount of activity nonprotic solvents (namely, concentration of a reaction solute), etc., it is usually about 1 - 24 hours preferably for 0.5 to 30 hours.

[0033] On the other hand, a latter reaction (b) is a nitril-ized reaction, makes the carboxylic amide generated by the reaction formula (a) in the solvent which aprotic [the / as the case of the above-mentioned amidation / same] dried react with a dehydrating agent, and makes nitril generate.

[0034] The range of -30-100 degrees C of reaction temperature of nitril-izing is -20-60 degrees C preferably. At low temperature, a reaction rate falls not much from this, and when temperature is not much high, it becomes impossible to disregard side reaction from this.

[0035] As a dehydrating agent, the usual dehydrating agent is usable, for example, a phosphorus pentaoxide, an acetic anhydride, a trifluoroacetic acid anhydride, phthalic anhydride, phosphorus oxychloride, a thionyl chloride, etc. are mentioned.

[0036] In addition, in the nitril-ized reaction which uses the dehydrating agent used as an acid after dehydration in this way, it is desirable to make the basic compound which carries out the trap of the acid which carries out a byproduction live together with a dehydrating agent.

[0037] As a desirable basic compound, it is tertiary amine which H atom has not combined with N directly. In this description, tertiary amine shall also contain pyridines and other heterocyclic compounds which do not have N-H coupling other than the 3rd class fatty amine. As an example, a trimethylamine, triethylamine, the Tori (n-propyl) amine, The Tori (i-propyl) amine, the Tori (n-butyl) amine, tripentylamine, Trihexyl amine, a triheptyl amine, Tori (n-octyl amine), The Tori (i-octyl) amine, a TORINO nil amine, a tridecyl amine, TORIUNDE sill amine, tridodecylamine, N, and N-dimethyl-n butylamine, The 3rd class fatty amines, such as an N and N-dimethyl-n-octyl amine, N and N, N', and N'-tetramethylethylenediamine; A TORIBI nil amine, Aliphatic series partial saturation tertiary amine, such as a triaryl amine; Dimethylaniline, diethylaniline, Aromatic series tertiary amine, such as tribenzylamine and a triphenylamine; A pyridine, alpha-methylpyridine (alpha-picoline), beta methylpyridine (beta-picoline), gamma-methylpyridine (gamma-picoline), 2, 6-lutidine (2, 6-lutidine), 2, 4-lutidine (2, 4-lutidine), 2,4,6-trimethylpyridine (2,4,6-collidine), Pyridazine, pyrazine, pyrimidine 1, 5-diazabicyclo [4, 3, 0] -5-nonene, 1, 5-diazabicyclo [4, 3, 0] Non, the heterocycle type tertiary amine containing nitrogen atoms, such as -5-en, N-methyl morpholine, and 1-methyl piperidine, is mentioned. In the above-mentioned scheme, it is the example which is reacting at 0 degree C by using a pyridine as a basic compound.

[0038] Although the amount of the dehydrating agent used may change with the class of dehydrating agent, the amount of the amide which should dehydrate, etc., it is about 1.0-3.0 mols preferably 1.0-5.0 mols per one mol of carbamoyl groups.

[0039] Moreover, although the amount of the basic compound used may change with the class of the basic compound concerned, the amount of a dehydrating agent, etc., it is usually about 1.0-3.0 mols preferably 0.5-4.0 mols to one mol of dehydrating agents.

[0040] Although the reaction time of nitril-izing may change with reaction temperature, a dehydrating-agent mole ratio, the amount of activity nonprotic solvents (namely, concentration of a reaction solute),

etc., it is usually about 1 - 24 hours preferably for 0.5 to 30 hours.

[0041] The carbamoyl group of an amide compound is changed into a cyano group by the above actuation by the reaction (formula (b)) with dehydrating agents, such as a trifluoroacetic acid anhydride and a phosphorus pentaoxide.

[0042] In this way, two-phase separation of the fluoro nitril to generate is carried out to the solvent phase containing the reaction residue with a dehydrating agent and a dehydrating agent as a phase which most becomes from the fluoro nitril concerned. Subsequently, it is possible by dissociating from a solvent phase and rinsing the fluoro nitril content phase concerned with a liquid-liquid separation means, to obtain fluoro nitril by high yield. Usually, eventually, the fluoro nitril of a high grade is isolated by carrying out distillation purification of the fluoro nitril content phase.

[0043] The yield of the fluoro nitril from the fluoro amide by this approach is high, is at least 50% or more, and usually exceeds 70%.

[0044] In addition, it can mix with a dehydrating agent and non-solvents, such as a phosphorus pentaoxide, besides the approach of performing in the nonprotic solvent of the above-mentioned publication, and a nitril-ized reaction can also adopt the approach of heating at 100-300 degrees C.

[0045] [II] (c) and (d) are the formula which are the 2nd step of reaction and were obtained by carrying out like the above. (2) A fluoro sulfonyl group content fluorine-containing compound It is a formula by making acid type ion exchange resin contact like a formula (d), after hydrolyzing the fluoro sulfonyl group (FSO_2^-) under existence of tertiary amine according to a formula (c). (1) The sulfonic group content fluorine-containing nitril compound of this invention expressed is obtained.

[0046] In this invention, it is characterized by hydrolyzing under existence of the tertiary amine instead of the alkali like a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, and potassium carbonate.

[0047] Especially as tertiary amine, it is not limited and the various tertiary amine indicated in the above-mentioned nitril-ized reaction can be used suitably.

[0048] The amount of the water used for hydrolysis is usually a formula. (2) It is desirable to carry out [stoichiometric] a mol grade activity to a fluoro sulfonyl group content fluorine-containing compound. When hydrolysis is not fully performed when there are few amounts of the water used from this, but not much superfluous water is used from this, hydrolysis of a cyano group will be induced and it is not desirable.

[0049] In this invention, hydrolysis of a fluoro sulfonyl group is performed to the bottom of existence of the above-mentioned tertiary amine (in the above-mentioned scheme, it is the example which is using the pyridine as tertiary amine.). Although HF is emitted along with progress of hydrolysis and a sulfonic group is formed ($\text{H}_2\text{O} + \text{FSO}_2^- \rightarrow \text{HF} + \text{HSO}_3^-$), while tertiary amine catches this emitted HF, it is thought in this invention that the generated sulfonic group is neutralized. That is, if tertiary amine is expressed with NR one R₂R₃ (R₁-R₃ shows alkyl etc.), for example, it will be thought that this is expressed with the reaction formula of the following (10) and (11).

[0050]

[Formula 13]



[0051] For that, the amount of the tertiary amine used is a fluoro sulfonyl group content compound at least. (2) It receives and it is usually desirable a two to 15 time mol and that it is a three to 10 time mol preferably.

[0052] -50-30 degrees C of temperature of hydrolysis are about -30-10 degrees C preferably. Since a hydrolysis reaction advances comparatively easily, it is desirable for it not to be necessary to carry out by warming not much, and to carry out at the temperature of above-mentioned extent also from the point of preventing side reaction. Although reaction time may change also with reaction temperature, it is

usually about 1 - 4 hours preferably for 0.5 to 24 hours.

[0053] Especially as equipment for carrying out a hydrolysis reaction, although it does not limit, the reaction container of the mixing vessel mold equipped with an agitator, a thermometer, heating/cooling system, a temperature controller, water and/or the dropping equipment of tertiary amine, or a weight or volumetric or counting feeder is desirable. Moreover, it can also consider as successive reaction actuation with the reaction container of a juxtaductal type.

[0054] As a solvent which hydrolyzes, it is desirable to use an aprotic solvent. For example, a tetrahydrofuran (THF), diethylether, diphenyl ether, Methyl-t-butyl ether, dioxane, an anisole, diphenyl ether, Methyl ether, ethyl ether (perfluoro butyl), (Perfluoro butyl) Ether, such as mono-glyme, a jig lime, a TORIGU lime, and tetraglyme; A hexane, Aromatic hydrocarbon, such as hydrocarbon; benzene, such as a heptane and an octane, toluene, and a xylene; A fluorobenzene, Halogenated-aromatics hydrocarbon;2H, such as a bromobenzene, a chlorobenzene, and a dichlorobenzene, a 3H-perfluoro pentane, A 1H-perfluoro hexane, a 1H-perfluoro octane, a 1H-perfluoro decane, 1H and 4H-perfluoro butane, 1H, 1H, 1H and 2H, a 2H-perfluoro hexane, 1H, 1H, 1H, 2H, a 2H-perfluoro octane, 1H, 1H, 1H and 2H, a 2H-perfluoro decane, 3H and 4H-perfluoro (2-methyl pentane), 2H, and 3H-perfluoro (2-methyl pentane), 1 and 1-dichloro - 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propane, 1, 3-dichloro - 1, 1, 2, 2, a 3-pentafluoro propane, 1 and 1-dichloro-1-fluoro ethane, perfluoro (2-butyl tetrahydrofuran), 3 and 3-dichloro - 1, 1, 1, 2, and 2-pentafluoro propane, In addition to this, Fluoroalkane compounds, such as 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane and a perfluoro octane; An acetone, Dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, Although hexamethylphosphoramide, a sulfolane, an acetonitrile, ethylene carbonate, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, chloroform, a methylene chloride, a carbon tetrachloride, etc. can be used suitably These are only instantiation and are not limited to this.

[0055] although the water and tertiary amine which are used for a hydrolysis reaction may also teach the whole quantity to a reaction container by package -- dropping equipment or a metering pump -- using it - the system of reaction -- serially -- addition or continuation addition -- carrying out -- making -- reaction temperature -- the above -- it is also desirable to advance a reaction, controlling to become a desirable temperature requirement. Moreover, when using a juxtaductal type reaction container, temperature control, i.e., control of a reaction rate, can also be performed by preparing the feed hopper of water and tertiary amine in each part of a coil, and carrying out division installation of water and the tertiary amine from this feed hopper.

[0056] In this invention, the reaction solution after hydrolysis is contacted to solid acid, and it is a formula. The sulfonic group content fluorine-containing nitril compound expressed with (1) is made to separate. although a salt generates when an acid is made to contact, in order [usually,] to make separation with this salt easy -- an acid -- solid acid -- a macromolecule acid is used preferably. It is using acid type ion exchange resin preferably especially.

[0057] Although all are usable if acid type ion-exchange resin is insoluble in the water which introduced the sulfonic group, the carboxyl group, the phenolic hydroxyl group, etc. into parent synthetic resin, such as polystyrene which constructed the bridge by a small amount of divinylbenzene, the thing of strong acid nature is desirable and the thing containing especially a sulfonic group is desirable.

[0058] Although it may not limit and you may be an infinite form (crushing form) especially as a gestalt of ion exchange resin, the thing of the shape of the shape of a ball or a grain is used preferably.

[0059] moreover -- as particle size -- 180-1700 micrometers -- desirable -- about 250-850 micrometers -- it is -- as ion exchange capacity -- 3 - 7 milliequivalent / g desiccation resin -- the thing of 4.5 - 6.5 milliequivalent / g desiccation resin extent is preferably desirable.

[0060] As for the total capacity of ion exchange resin, it is desirable to use it in consideration of the amount of the tertiary amine used superfluously, so that it may become sufficiently superfluous to this.

[0061] An ion exchange reaction can be advanced various gestalten being possible for the approach of contact on the reaction solution after hydrolysis, and ion exchange resin, for example, feeding a reaction solution and ion exchange resin into a mixing vessel mold container, and making ion exchange resin float under churning. It is the method to which fill up a column type container with ion exchange resin,

form the fixed bed (column) in more preferably, supply a reaction solution from the head of this fixed bed, and the ion exchange is made to perform. The ion exchange is carried out moving in the inside of the packed bed which consists of the ion exchange resin concerned, and the supplied reaction solution is a formula. (1) A sulfonic group content fluorine-containing nitryl compound separates.

[0062] On the other hand, since tertiary amine is held at the ion exchange resin concerned and does not flow out, it is considered that the whole quantity of the target sulfonic group content fluorine-containing nitryl compound contains substantially in the reaction solution which flows out of the column other end.

[0063] The sulfonic group content fluorine-containing nitryl compound of this invention supplies the reaction solution which usually carried out ion exchange treatment to a distillation apparatus or concentration equipment in this way, and are collected as bottoms (can residual liquor) of the equipment which carried out distillation separation of the solvent etc.

[0064] Formula by the above reaction (1) The yield of the fluoro sulfonyl compound (formula (2)) criteria of the fluorine-containing nitryl compound of this invention expressed is usually 80% or more and high yield at least 70% or more. In addition, formula (1) It is the formula which it sets, and n is 0, 1, 2, or 3, and is a start raw material. (2) Although the number of n of a fluorine-containing nitryl compound also becomes settled according to n of a fluorine-containing compound, especially the compound in n= 1 (formula (3)) can be obtained most easily. It is a formula here. (3) Fluorine-containing nitril is also the nitryl compound compounded in the after-mentioned example.

[0065]

[Formula 14]

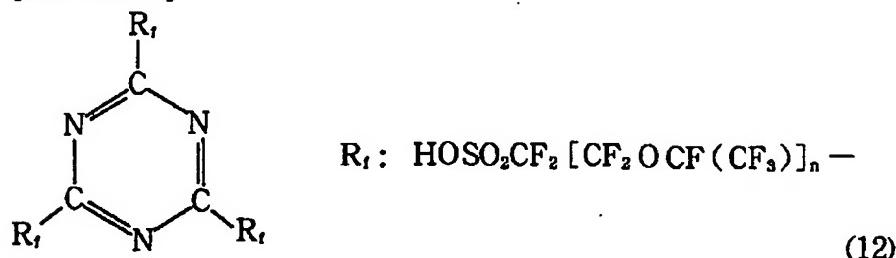


(3)

[0066] Formula which has the sulfonic group and cyano group of this invention in both ends (1) A fluorine-containing nitryl compound is a formula by 3 quantification reactions of the cyano group of an end. (2) It is possible to change into the triazine ring content compound expressed.

[0067]

[Formula 15]



(n expresses among a formula the semantics which formula (1) already defined.)

[0068] A triazine ring formation reaction can be carried out by the approach that a publication is well-known in itself, to JP,47-17793,B or JP,6-340710,A.

[0069] Namely, a bismuth, copper, lead, barium, cadmium, tin, a thallium, Metal catalysts, such as cadmium and an indium, tetra-phenyl tin, oxidation triphenyltin, Zn (C₇F₁₅CO₂)₂, 1-perfluoro octane sulfonic acid, Under existence of metal oxide catalysts, such as silver oxide, or in solvents, such as a non-solvent or a carbon tetrachloride, a cyclohexanone, dioxane, dimethyl sulfoxide, fluoride benzene, a nitrobenzene, mono-glyme, a jig lime, and a TORIGU lime 0-400 degrees C, it is about 25-250 degrees C in temperature preferably, and is a formula. (1) What is necessary is just to make 3 quantification reactions (triazine ring formation reaction) of a fluoride nitryl compound perform for about 1 to 200 hours. in addition -- usually -- a catalyst -- formula (1) the 0.01 - 10 mass % extent activity of a nitryl compound -- it carries out.

[0070] Formula (12) The triazine compound expressed has three sulfonic groups in 1 molecule, and is useful as intermediate field of a low-molecular electrolyte or a polymer electrolyte.

[0071] Moreover, formula of this invention (1) A fluorine-containing nitryl compound is convertible for

the crosslinked polymer containing a sulfonic group by mixing this with the fluorine-containing polymer which has a cyano group in a dinitrile compound or a side chain, and performing a triazine ring formation reaction.

[0072] If the low-molecular electrolyte or polymer electrolyte of the triazine ring content which has the sulfonic group which are obtained by carrying out like the above is used as a lithium salt mold (-SO₃ Li), it can be used as an electrolyte for lithium rechargeable batteries, and can be suitably used with an acid type (-SO₃ H) as the film of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell, or a polymer for electrode layers.

[0073]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention concretely.

[0074] [Example 1] (1) 346g (one mol) insertion of the FSO₂ CF₂ CF₂ OCF(CF₃) COF which are 1450ml and a fluoro formyl compound about diethylether as a solvent is carried out at the 4 opening flask mold reaction container of 3L equipped with the agitator, the thermometer, and the Dewar bottle mold dry ice condensator, and they are after a nitrogen purge and -70 degrees C. It cooled. It is NH₃ there. It is liquefaction NH₃, cooling with a dry ice condensator. The amidation reaction was performed, while it carried out and 17g (one mol) was dropped at the bottom of churning. NH₃ After dropping termination, it agitated for 0.5 hours, the reaction was completed, and it returned to the room temperature over 2 hours.

[0075] Then, pure water washed reaction rough liquid 3 times, and the separating funnel separated the organic phase. It is FSO₂ CF₂ CF₂ OCF(CF₃) CONH₂ as a white solid-state by distilling off a solvent under reduced pressure, after magnesium sulfate performs moisture clearance of an organic phase. Fluoro amide 303g (0.839 mols) expressed was obtained.

[0076] (2) Subsequently, fluoro amide FSO₂ CF₂ CF₂ OCF(CF₃) CONH₂ obtained by the 4 opening flask mold reaction container of 3L equipped with the agitator, the thermometer, the dropping funnel, and the cooling pipe by dimethylformamide 1200g (1270ml) which is a solvent, and the above 286g (0.834 mols) was inserted in, it considered as the dimethylformamide solution, and this was cooled at 0 degree C. 221g (1.05 mols) of anhydrous trifluoroacetic acid was slowly dropped there over 0.5 hours as a dehydrating agent. Pyridine 167g (2.11 mols) as an acceptor of the acid generated at the time of nitrilizing was further dropped slowly over 1 hour after dropping termination. Reaction temperature was maintained among 2-4 degrees C in the meantime.

[0077] After dropping termination, it agitated for 0.5 hours, the reaction was completed, and 350g of pure water was added from the tap funnel, and it was left until it became a room temperature. The lower phase of the reaction rough liquid which carried out two-phase separation was isolated preparatively with the separating funnel, distillation was performed after pure-water washing 3 times, and fluoro nitril FSO₂ CF₂ CF₂ OCF(CF₃) CN201g (0.583 mols, 70.3% of yield) was obtained.

[0078] Boiling point 89 degrees C, 19 F-NMR (CD₃) (2 C=O solvent and CFCI₃ criteria, deltappm) 46.1 (1F, s), -79.8 (1F, dd), -82.8 (1F, d)-83.1 (3F, s), -111.7 (2F, s), -114.4 (1F, m)

[0079] (3) Then, 130g (0.4 mols) of THF650ml and FSO₂ CF₂ CF₂ OCF(CF₃) CN obtained by the above was inserted in the 4 opening flask mold reaction container of 2L equipped with the agitator, the thermometer, the three-way cock, and the Dewar bottle mold trap, and it cooled at 0 degree C after the nitrogen purge. It was slowly dropped at the bottom of churning of a water [which is tertiary amine / pyridine 226g (7.15 mols) and 7.2g (0.4 mols) of water] mixed solution, and the hydrolysis reaction was performed there. After dropping termination, it agitated at the room temperature for 3 hours, and the reaction was completed.

[0080] The column was filled up with the ion exchange resin (SK 1BN, the Mitsubishi Chemical make, an ion exchange group: more than a sulfonic group, and ion-exchange-capacity: 5.7 milliequivalent / g desiccation resin particle size : 500-650 micrometers) of an excessive amount, the fixed bed of ion exchange resin was formed, the reaction solution was slowly dipped in this from the upper part, and it was made to flow out of the lower part.

[0081] The reaction solution which carried out ion exchange treatment in this way is inserted in revolution mold concentration equipment (evaporator), evaporation is performed, distillate clearance of

the solvent etc. is carried out by reduced pressure, and it is sulfonic group content fluoro nitril HOSO₂ CF₂ CF₂ OCF(CF₃) CN as concentration liquid. 109.2g (0.338 mols, 84% of yield) was obtained.
[0082] 19 F-NMR (CD₃) (2 C=O solvent and CFCI₃ criteria, deltappm) -81.3 (1F, dd), -84.7 (3F, s), -84.9 (1F, dd)-114.8 (1F, m), -119.2 (2F, s)

[0083] LC/MS [[Frit-FAB- (high-speed neutral atomic bombardment method) and collision atom:Xe] M-H] - The strong peak of corresponding m/z=322 was detected.

[0084] [Example 1 of a comparison] Methanol 50ml and 21.26g (0.15 mols) of potassium carbonate were inserted in the 200ml three-neck flask mold reaction container equipped with the agitator, the thermometer, the tap funnel, and the cooling pipe, and it cooled at 0 degree C after the nitrogen purge. 10g (0.03 mols) of FSO₂CF₂ CF₂ OCF(CF₃) CN(s) compounded in the example 1 was dropped there slowly, and the hydrolysis reaction was performed. After dropping termination, it agitated at the room temperature for 3 hours, and the reaction was completed.

[0085] Although the 46.1 ppm peak of the -SO₂ F set origin was extinguished and completion of a hydrolysis reaction was suggested when it besides became clear and 19 F-NMR analysis was performed about liquid, it turned out that the -114.4 ppm peak which shows existence of a cyano group is also extinguished, and the cyano group has also reacted. That is, in hydrolysis of the fluoro sulfonyl group by alkali like potassium carbonate, it turns out that there is a problem which says that a cyano group will also react simultaneously.

[0086] [Example 2 of a comparison] Without dipping in an ion-exchange resin column, the evaporator was supplied and some reaction rough liquid after the hydrolysis reaction using the reaction intermediate product in an example 1, i.e., a pyridine and water, was condensed. Although superfluous concentrated sulfuric acid was added in concentration liquid and vacuum distillation was performed, it turned out that it has reacted and deteriorated when a distilled cyano group is checked by 19 F-NMR measurement. That is, when it changes into a sulfonic acid type using a mineral acid like concentrated sulfuric acid, it turns out that being accompanied by the reaction of a cyano group is not avoided.

[0087]

[Effect of the Invention] Formula which has the sulfonic group and cyano group of this invention in both ends (1) The fluorine-containing nitril compound expressed is new, and useful as intermediate field of the low-molecular electrolyte of triazine ring content, or a polymer electrolyte.

[0088] moreover -- if the approach of this invention is followed -- formula (2) hydrolyzing a fluoro formyl group under existence of tertiary amine by using a compound as starting material, and contacting this on acid type ion exchange resin -- yield -- high -- formula (1) A fluorine-containing nitril compound can be obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-3466

(P2002-3466A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51)Int.Cl.
C 07 C 303/02
309/13
H 01 B 1/06
13/00
H 01 M 8/02

識別記号

F I
C 07 C 303/02
309/13
H 01 B 1/06
13/00
H 01 M 8/02

デーモード(参考)
4 H 0 0 6
5 G 3 0 1
A 5 H 0 2 6
Z 5 H 0 2 9
P

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-189621(P2000-189621)

(22)出願日

平成12年6月23日(2000.6.23)

(71)出願人 00000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 岡田 伸治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 渡壁 淳

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(74)代理人 100085947

弁理士 小池 信夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規含フッ素化合物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 スルホン酸基とシアノ基を有する含フッ素ニトリル化合物とその製造方法を提供する。

【解決手段】 $\text{FSO}_2 \text{C}_n \text{F}_{3n} \text{CN}$ (式中、 $n = 0, 1, 2$ 又は 3)で表される化合物を3級アミンの存在下で加水分解し、酸型のイオン交換樹脂と接触させ $\text{HOSO}_2 \text{C}_n \text{F}_{3n} \text{OCF}(\text{CF}_3)_n \text{CN}$ (式中、 $n = 0, 1, 2$ 又は 3)を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される含フッ素ニトリル化



合物。

【化1】

(1)

(式中、n=0、1、2又は3)

【化2】

【請求項2】 式(2)



(2)

(式中、n=0、1、2又は3)で表される含フッ素化合物のフルオロスルホニル基を3級アミンの存在下で加水分解した後、酸型のイオン交換樹脂と接触させることを特徴とする請求項1に記載の式(1)で表される含フ

ツ素ニトリル化合物の製造方法。

【請求項3】 式(3)で表される含フッ素ニトリル化合物。

【化3】

(3)



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スルホン酸基(-SO₃H)を含有する新規含フッ素ニトリル化合物およびその製造方法に関するものである。

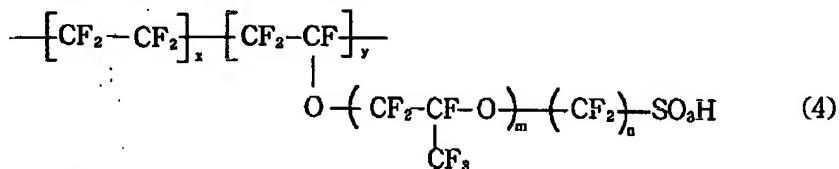
【0002】

【従来の技術】従来、燃料電池の分野において、膜およ

び触媒層のプロトン伝導体として式(4)の構造を有するスルホン酸基含有のパーフルオロカーボンポリマー(以下、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーと称する。)が主として使用されている。

【0003】

【化4】



【0004】(式中、xとyの割合x:yは、およそ2:1~2:1であり、mは、0、1、又は2でnは、1~12の整数である。)

【0005】この共重合体は、CF₂=CF₂とCF₂=CFO[CF₂CF(CF₃)₂]_n(CF₂)_mSO₃Fとを、ラジカル共重合して側鎖の末端にフルオロスルホニル基(-SO₃F)を有する共重合体を得、このフルオロスルホニル基を塩基で加水分解した後、プロトン酸でイオン交換することにより合成されるものであり、通常、m=1、n=2のポリマーが用いられている。

【0006】上記パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーは、その構造上、水素を一切含んでいないので、化学的にも、物理的にも極めて安定であり、比較的高い温度で燃料電池を運転することが可能であり、電池性能が大幅に向上了。しかして、燃料電池は、燃料の水素ガスに含まれる一酸化炭素による触媒被毒を低減するため、さらに高温において運転することが好ましい。しかしながら、上記ポリマーは、膜等に形成した場合、その

形状はパーフルオロカーボン鎖により保持されているものであるが、これは非架橋のポリマーであるため、より高温での強度及び耐久性は、必ずしも十分では無いという課題を有している。

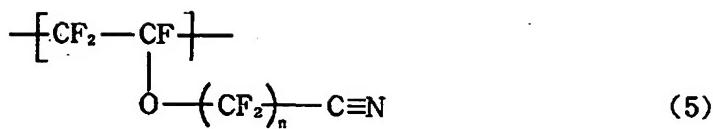
【0007】上記課題を克服するためには、基本的には架橋されたパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを用いることが好適であると考えられるが、従来工業的に利用可能な架橋パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーは、知られていなかった。

【0008】一方、架橋可能なパーフルオロカーボンポリマーとしては、側鎖に-CN基を有するポリマーが公知である(特開平6-340710号等を参照)。

【0009】具体的には、例えば下記の繰り返し単位を有する式(5)、(6)で表されるパーフルオロカーボンポリマー等が例示される。

【0010】

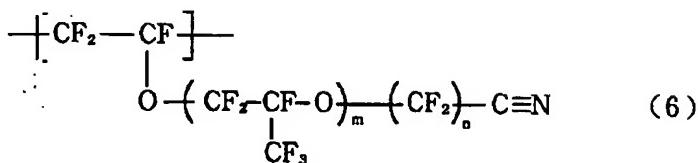
【化5】



(式中、n=1~12の整数)

【0011】

【化6】



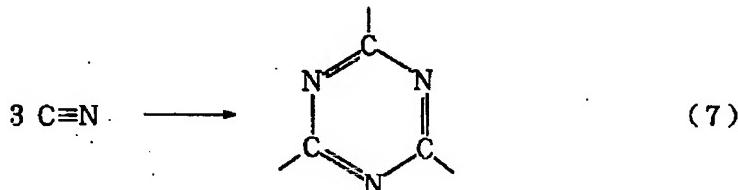
(式中、m=1, 2 n=1~4の整数)

【0012】上記式で表される化合物中の-CN基を、テトラフェニルスズ、水酸化トリフェニルスズ、Zn(C₇F₁₅CO₂)₂、Co(C₇F₁₅CO₂)₂、1-パーグルオロオクタンスルホン酸、2-エチルヘキシルア

ミン、アニリン等を触媒として式(7)の三量化反応によりトリアジン環を生成せしめることにより、架橋パーグルオロカーボンポリマーが形成される。

【0013】

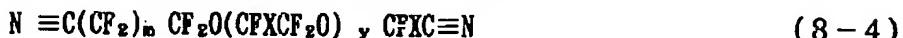
【化7】



さらに又、分子内に2個の-CN基を有するパーグルオロカーボン化合物について同様の反応を行うことによっても架橋パーグルオロカーボンポリマーを得ることができる（例えば、米国特許第3,317,484号）。かかる分子内に2個の-CN基を有するパーグルオロカーボン化合物としては、具体的に例えば下記式(8-1)～



(式中、n=2~12の整数)

(式中、n=0~12の整数、X=F又はCF₃)(式中、n=2~12の整数、X=F又はCF₃)(式中、n=0~12の整数、y=0~100の整数、X=F又はCF₃)(式中、n=2~12の整数、u+w=0~100の整数、X=F又はCF₃)

従って、-SO₃H基と-CN基の両方を有するパーグルオロカーボン化合物を合成し、式(5)、(6)のごとき側

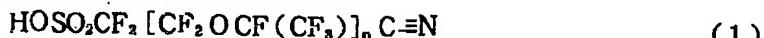
鎖に-CN基を有するパーグルオロカーボンポリマー、または式(8-1)～(8-5)のごとき複数の-CN基を

有するパーカーフルオロ化合物と混ぜて架橋反応を行わしめれば、スルホン酸基を含有する架橋パーカーフルオロカーボンポリマーが得られると考えられる。

【0015】しかしながら、-SO₃H 基と-CN 基の両方を有するパーカーフルオロ化合物は、従来知られていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、スルホン酸基とシアノ基を合わせ持ち、それ自身電解質として有用であり、またシアノ基の三量化によるトリアジン環形成



(式中、n=0、1、2又は3)

また、本発明に従えば、式(2)

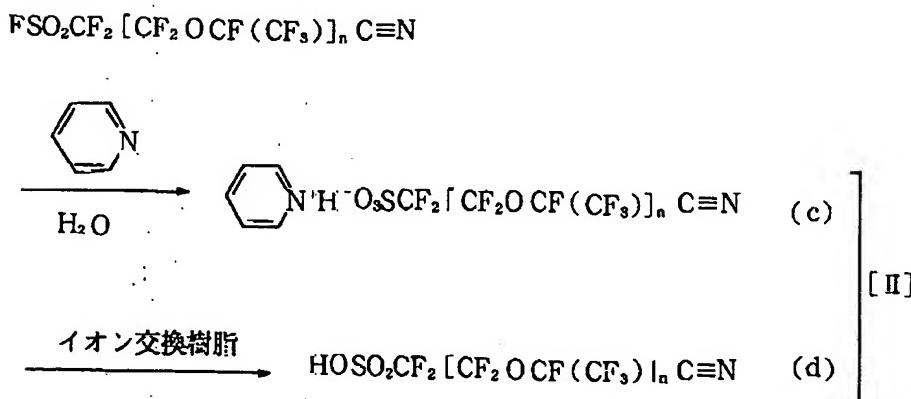
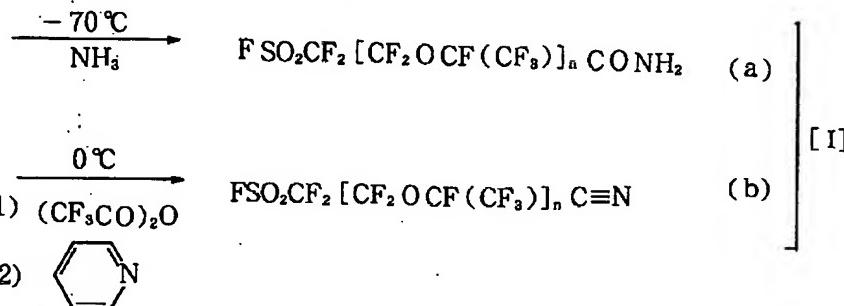


(式中、n=0、1、2又は3)

【0020】で表される含フッ素化合物のフルオロスルホニル基を3級アミンの存在下で加水分解した後、酸型のイオン交換樹脂と接触させることを特徴とする式

(1) で表される含フッ素ニトリル化合物の製造方法、が提供される。

【0021】



【0024】(I) (a)、(b) の反応は、式(1)

反応を行いうる文献未載の新規含フッ素化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、式(1)で表される新規なスルホン酸基含有含フッ素ニトリル化合物、が提供される。

【0018】

【化9】

【0019】

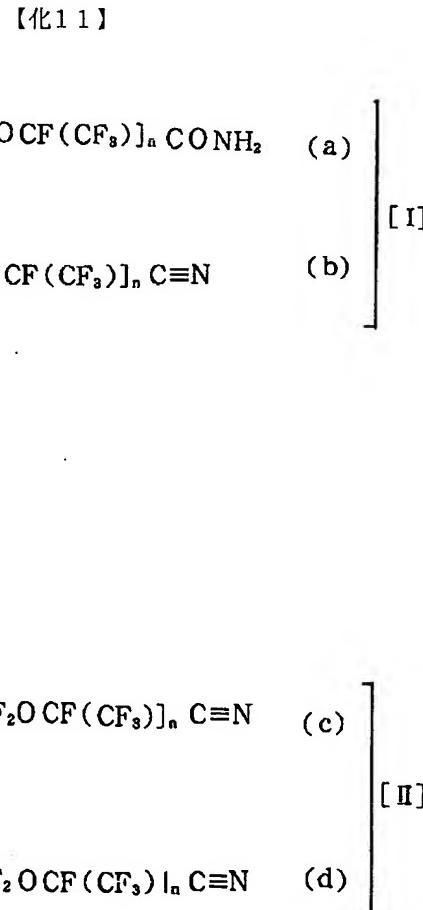
【化10】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。【0022】本発明の含フッ素ニトリル化合物は、例えば、次のようなスキームに従って、2段の反応 [I]

(a)、(b) 及び [II] (c)、(d) で合成することができる。

【0023】

【化11】



で表される本発明の化合物合成の出発物質となる式

(2) で表されるフルオロスルホニル基含有含フッ素化合物を合成する反応である。

【0025】この出発物質となる前記含フッ素化合物の前段の反応(a)は、酸ハライドであるカルボン酸フルオライド誘導体のフルオロホルミル基(-COF)の選



(9)

(式中、nは、既に定義した意味を有する。)

【0027】で表される含フッ素化合物(カルボン酸フルオライド誘導体)を、非プロトン性溶媒中、低温下に、NH₃と接触せしめて、フルオロホルミル基のみを選択的にアミド化することにより行われる。

【0028】NH₃と式(9)の化合物を接触させる温度は、フルオロホルミル基についてのアミド化の選択性を高めるため、-100°C～30°C、好ましくは、-80°C～-30°Cの低温であることが望ましい。

【0029】反応に用いる非プロトン性溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、ヘキサン、オクタン、フルオロベンゼン、ブロモベンゼン、2H, 3H-パーカルオロベンゼン、1H-パーカルオロヘキサン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペントフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペントフルオロプロパン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、塩化メチレン、四塩化炭素、モノグライム、ジグライム等を好適に用いることができる。

【0030】NH₃の使用量は、アミド化の選択率を向上させるため、式(9)で表されるカルボン酸フルオライド誘導体に対し、0.8～1.5倍モル、好ましくは1.0～1.2倍モルである。

【0031】このアミド化反応において、フルオロホルミル基を選択的にアミド化させるためには、含フッ素化合物の濃度をNH₃濃度に対して、過剰な状態で反応させることが重要である。このためには、含フッ素化合物の全量を反応容器に仕込んでおき、NH₃を、当該含フッ素化合物中へ滴下等の手段で分割供給することが望ましい。

【0032】反応時間は、反応温度、NH₃モル比、使用非プロトン溶媒量(すなわち、反応溶質の濃度)等によって変わりうるが、通常0.5～30時間、好ましくは1～24時間程度である。

【0033】一方、後段の反応(b)は、ニトリル化反応であって、上記アミド化の場合と同様な非プロトン性の乾燥した溶媒中において、反応式(a)で生成したカルボン酸アミドを脱水剤と反応させ、ニトリルを生成させるものである。

【0034】ニトリル化の反応温度は、-30～100°C、好ましくは-20～60°Cの範囲である。これよりあまり低温では、反応速度が低下し、またこれよりあまり温度が高い場合は、副反応が無視できなくなる。

択的アミド化反応である。具体的には、当該アミド化は、式(9)

【0026】

【化12】

【0035】脱水剤としては、通常の脱水剤が使用可能であり、例えば五酸化リン、無水酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、無水フタル酸、オキシ塩化リン、塩化チオニル等が挙げられる。

【0036】なお、このように、脱水後に酸となる脱水剤を使用するニトリル化反応においては、副生する酸をトラップする塩基性化合物を脱水剤とともに共存させることができが好ましい。

【0037】好ましい塩基性化合物としては、Nに直接H原子が結合していない3級アミンである。本明細書においては、3級アミンは、3級脂肪族アミンのほかに、N-H結合を有しないビリジン類や他の複素環化合物も含むものとする。具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ(n-プロピル)アミン、トリ(i-プロピル)アミン、トリ(n-ブチル)アミン、トリベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリ(n-オクチルアミン)、トリ(i-オクチル)アミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリウニデシルアミン、トリドデシルアミン、N,N-ジメチル-n-ブチルアミン、N,N-ジメチル-n-オクチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等の3級脂肪族アミン；トリビニルアミン、トリアリルアミン等の脂肪族不飽和3級アミン；ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、トリベンジルアミン、トリフェニルアミン等の芳香族3級アミン；ビリジン、α-メチルビリジン(α-ピコリン)、β-メチルビリジン(β-ピコリン)、γ-メチルビリジン(γ-ピコリン)、2, 6-ジメチルビリジン(2, 6-二メチルビリジン)、2, 4-ジメチルビリジン(2, 4-二メチルビリジン)、2, 4, 6-トリメチルビリジン(2, 4, 6-トリメチルビリジン)、ピリダジン、ピラジン、ピリミジン、

1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノン-5-エン、N-メチルモルホリン、1-メチルビペリジン等の窒素原子を含む複素環式3級アミンが挙げられる。上記スキームにおいては、塩基性化合物としてビリジンを使用し、反応を0°Cで行っている例である。

【0038】脱水剤の使用量は、脱水剤の種類、脱水すべきアミドの量等によって変わりうるが、カルバモイル基1モル当たり1.0～5.0モル、好ましくは1.0～3.0モル程度である。

【0039】また、塩基性化合物の使用量は、当該塩基性化合物の種類や脱水剤の量等によって変わりうるが、

通常脱水剤1モルに対し、0.5~4.0モル、好ましくは1.0~3.0モル程度である。

【0040】ニトリル化の反応時間は、反応温度、脱水剤モル比、使用非プロトン溶媒量(すなわち、反応溶質の濃度)等によって変わりうるが、通常0.5~30時間、好ましくは1~24時間程度である。

【0041】以上の操作により、アミド化合物のカルバモイル基は、トリフルオロ酢酸無水物、五酸化リンなどの脱水剤との反応(式(b))によりシアノ基に変換される。

【0042】かくして、生成するフルオロニトリルは、大部分が当該フルオロニトリルからなる相として、脱水剤及び脱水剤との反応残留物を含有する溶媒相と二相分離する。次いで、当該フルオロニトリル含有相を、液一液分離手段により、溶媒相から分離し、水洗することにより、フルオロニトリルを高収率で得ることが可能である。通常最終的には、フルオロニトリル含有相を蒸留精製することにより、高純度のフルオロニトリルが単離される。

【0043】この方法による、フルオロアミドからのフルオロニトリルの収率は高く、少なくとも50%以上であり、通常は70%を超える。

【0044】なお、ニトリル化反応は、上記記載の非プロトン溶媒中で行う方法以外にも、五酸化リンなどの脱水剤と無溶媒で混合し、100~300°Cに加熱する方法も採用することができる。

【0045】(II)(c)、(d)は、2段目の反応であって、以上の如くして得られた式(2)のフルオロスルホニル基含有化合物を、式(c)に従いそのフルオロスルホニル基(FSO₂⁻)を3級アミンの存在下で加水分解した後、式(d)のごとく酸型のイオン



【0051】このためには、3級アミンの使用量は、少なくともフルオロスルホニル基含有化合物(2)に対し、通常2~15倍モル、好ましくは3~10倍モルであることが望ましい。

【0052】加水分解の温度は、-50~30°C、好ましくは、-30~10°C程度である。加水分解反応は、比較的容易に進行するので、あまり加温して行う必要はなく、上記程度の温度で行うのが、副反応を防止する点からも好ましい。反応時間は反応温度によても異なりうるが、通常0.5~24時間、好ましくは1~4時間程度である。

【0053】加水分解反応を実施するための装置としては、特に限定するものではないが、攪拌機、温度計、加

交換樹脂と接触させることにより、式(1)で表される本発明のスルホン酸基含有フッ素ニトリル化合物が得られる。

【0046】本発明においては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムのごときアルカリではなく、3級アミンの存在下に加水分解することを特徴とする。

【0047】3級アミンとしては、特に限定されるものではなく、例えば上記ニトリル化反応において記載した種々の3級アミンを好適に使用することができる。

【0048】加水分解に使用する水の量は、通常式(2)のフルオロスルホニル基含有化合物に対して、化学量論的に等モル程度使用することが好ましい。これより使用する水の量が少ない場合は、加水分解が充分に行われず、これよりあまり過剰の水を使用した場合は、シアノ基の加水分解を誘発することになり好ましくない。

【0049】本発明において、フルオロスルホニル基の加水分解は、上記した3級アミンの存在下に行われる(上記スキームにおいては、3級アミンとしてピリジンを使用している例である)。加水分解の進行についてHFが放出され、スルホン酸基が形成されるが(H₂O + FSO₂⁻ → HF + HO SO₂⁻)、本発明においては、3級アミンがこの放出されたHFを捕捉するとともに、生成したスルホン酸基を中和すると思われる。すなわち、例えば3級アミンをNR¹R²R³(R¹~R³はアルキル等を示す)で表せば、これは、次の(10)、(11)の反応式で表されると考えられる。

【0050】

【化13】

熱/冷却装置、温度制御装置、水及び/又は3級アミンの滴下装置若しくは定量供給装置等を備えた攪拌槽型の反応容器が好ましい。また、管型の反応容器により連続反応操作とすることもできる。

【0054】加水分解を実施する溶媒としては、非プロトン性溶媒を用いるのが好ましい。例えば、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、メチルテーブチルエーテル、ジオキサン、アニソール、ジフェニルエーテル、(パーカルオロブチル)メチルエーテル、(パーカルオロブチル)エチルエーテル、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライムなどのエーテル類;ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレン

等の芳香族炭化水素；フルオロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；2H, 3H-パーフルオロベンタン、1H-パーフルオロヘキサン、1H-パーフルオロオクタン、1H-パーフルオロデカン、1H, 4H-パーフルオロブタン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロヘキサン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデカン、3H, 4H-パーフルオロ(2-メチルベンタン)、2H, 3H-パーフルオロ(2-メチルベンタン)、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペントフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペントフルオロプロパン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、3, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2, 2-ペントフルオロプロパン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、パーフルオロオクタンなどのフルオロアルカン化合物；その他アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、スルホラン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ニアーチロラクトン、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等を好適に用いることができるが、これらは単に例示であり、これに限定されるものではない。

【0055】加水分解反応に用いる水及び3級アミンは、反応容器に全量を一括で仕込んでも良いが、滴下装置又は定量ポンプ等を使用して、反応系に逐次添加又は連続添加するようにし、反応温度を上記好ましい温度範囲になるように制御しながら反応を進行させることも好ましい。また管型反応容器を使用する場合は、反応管の各部に水及び3級アミンの供給口を設け、この供給口から水及び3級アミンを分割導入することにより、温度制御すなわち反応速度の制御を行うこともできる。

【0056】本発明においては、加水分解後の反応溶液を、固体酸と接触させて、式(1)で表されるスルホン酸基含有含フッ素ニトリル化合物を遊離せしめる。通常酸と接触させた場合塩が生成するが、この塩との分離を容易にするため、酸は固体酸、好ましくは高分子酸を使用する。特に好ましくは、酸型のイオン交換樹脂を使用することである。

【0057】酸型のイオン交換樹脂は、少量のジビニルベンゼンで架橋したポリスチレン等の母体合成樹脂に、スルホン酸基、カルボキシル基、フェノール性水酸基等を導入した、水に不溶のものであればいずれも使用可能



【0066】本発明のスルホン酸基とシアノ基を両末端に合わせ持つ式(1)の含フッ素ニトリル化合物は、末端のシアノ基の三量化反応により式(1-2)で表される

であるが、強酸性のものが好ましく、特にスルホン酸基を含有するものが好ましい。

【0058】イオン交換樹脂の形態としては、特に限定するものではなく、不定形(破碎形)であってもよいが、球状や粒状のものが好ましく使用される。

【0059】また、粒径としては、180~1700μm、好ましくは250~850μm程度であり、イオン交換容量としては、3~7ミリ当量/g乾燥樹脂、好ましくは4.5~6.5ミリ当量/g乾燥樹脂程度のものが望ましい。

【0060】イオン交換樹脂の総容量は、過剰に使用する3級アミンの量を考慮して、これに対して充分過剰になるように使用することが好ましい。

【0061】加水分解後の反応溶液と、イオン交換樹脂との接觸の方法は、種々の形態が可能であり、例えば攪拌槽型容器に、反応溶液とイオン交換樹脂を投入し、攪拌下にイオン交換樹脂を浮遊させながら、イオン交換反応を進行させることができる。より好ましくは、イオン交換樹脂を塔型の容器に充填して固定層(カラム)を形成し、この固定層の先端から反応溶液を供給し、イオン交換を行わせる方式である。供給された反応溶液は、当該イオン交換樹脂からなる充填層内を移動しながら、イオン交換され、式(1)のスルホン酸基含有含フッ素ニトリル化合物が遊離される。

【0062】一方3級アミンは、当該イオン交換樹脂に保持され流出しないので、カラム他端から流出する反応溶液中には、実質的に目的のスルホン酸基含有含フッ素ニトリル化合物の全量が含有されていると考えられる。

【0063】本発明のスルホン酸基含有含フッ素ニトリル化合物は、通常イオン交換処理した反応溶液をこのように、蒸留装置若しくは濃縮装置に供給し、溶媒等を蒸留分離した装置の缶出液(缶残液)として回収される。

【0064】以上の反応による、式(1)で表される本発明の含フッ素ニトリル化合物のフルオロスルホニル化合物(式(2))基準の収率は、少なくとも70%以上、通常80%以上と高収率である。なお、式(1)において、nは、0、1、2又は3であり、出発原料である式(2)の含フッ素化合物のnに応じて、含フッ素ニトリル化合物のnの数も定まるものであるが、特にn=1の場合の化合物(式(3))は、最も容易に得ることができる。ここで式(3)の含フッ素ニトリルは、後記実施例において合成されたニトリル化合物もある。

【0065】

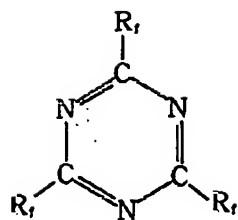
【化14】

(3)

トリアジン環含有化合物に変換することが可能である。

【0067】

【化15】



R₁: HOSO₂CF₂[CF₂OOCF(CF₃)]_n-

(12)

(式中、nは、すでに式(1)で定義した意味を表す。)

【0068】トリアジン環形成反応は、例えば特公昭47-17793号や特開平6-340710号に記載のそれ自身公知の方法で実施することができる。

【0069】すなわち、ビスマス、銅、鉛、バリウム、カドミウム、錫、タリウム、カドミウム、インジウム等の金属触媒、テトラフェニルスズ、酸化トリフェニルスズ、Zn(C₇F₁₅CO₂)₂、1-パーフルオロオクタンスルホン酸、または酸化銀等の金属酸化物触媒の存在下に、無溶媒又は四塩化炭素、シクロヘキサン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、フッ化ベンゼン、二トロベンゼン、モノグライム、ジグライム、トリグライム等の溶媒中で、0~40.0°C、好ましくは25~25.0°C程度の温度で、式(1)'のフッ化ニトリル化合物の三量化反応(トリアジン環形成反応)を、1~200時間程度行わせればよい。なお通常、触媒は、式(1)のニトリル化合物の0.01~1.0質量%程度使用する。

【0070】式(12)で表されるトリアジン化合物は、1分子中に3つのスルホン酸基を有しており、低分子電解質またはポリマー電解質の中間体として有用なものである。

【0071】また、本発明の式(1)の含フッ素ニトリル化合物は、これをジニトリル化合物や側鎖にシアノ基を有する含フッ素ポリマーと混合してトリアジン環形成反応を行うことによって、スルホン酸基を含有する架橋ポリマーに変換することが出来る。

【0072】以上のごとくして得られるスルホン酸基等を有するトリアジン環含有の低分子電解質またはポリマー電解質は、リチウム塩型(-SO₃Lⁱ)にするとリチウム2次電池用の電解質として使用することができ、また酸型(-SO₃H)では、固体高分子電解質型燃料電池の膜又は電極層用のポリマーとして好適に使用することが出来る。

【0073】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明する。

【0074】【実施例1】(1) 搅拌機、温度計、ジュワーびん型ドライアイス冷却器を備えた、3Lの四つ口フラスコ型反応容器に溶媒としてジエチルエーテルを1.450mL、フルオロホルミル化合物であるFSO₂CF₂OFC(CF₃)COFを346g(1mol)装入し、窒素置換後、-70°Cに冷却した。そこ

へ、NH₃をドライアイス冷却器で冷却しながら、液化NH₃として17g(1mol)を搅拌下に滴下しながらアミド化反応を行った。NH₃の滴下終了後、0.5時間搅拌して反応を完結させ、2時間かけて室温に戻した。

【0075】その後、反応粗液を純水により3回洗浄し、分液漏斗で有機相を分離した。硫酸マグネシウムにより有機相の水分除去を行った後、減圧下で溶媒を留去することにより白色固体として、FSO₂CF₂CF₂OFC(CF₃)CONH₂で表されるフルオロアミド303g(0.839mol)を得た。

【0076】(2) 次いで、搅拌機、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた、3Lの四つ口フラスコ型反応容器に、溶媒であるジメチルホルムアミド1200g(1270mL)と、上記で得られたフルオロアミドFSO₂CF₂CF₂OFC(CF₃)CONH₂の286g(0.834mol)を装入してジメチルホルムアミド溶液とし、これを0°Cに冷却した。そこへ、脱水剤として無水トリフルオロ酢酸221g(1.05mol)を0.5時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、更に、ニトリル化時に生成する酸の受容体としてのピリジン167g(2.11mol)を1時間かけてゆっくりと滴下した。この間反応温度を2~4°Cの間に保った。

【0077】滴下終了後、0.5時間搅拌して反応を完結させ、純水350gを滴下漏斗より添加し、室温になるまで放置した。二相分離した反応粗液の下相を分液漏斗で分取し、三回、純水洗浄後、蒸留を行い、フルオロニトリルFSO₂CF₂CF₂OFC(CF₃)CN201g(0.583mol、収率70.3%)を得た。

【0078】沸点 89°C、¹⁹F-NMR((CD₃)₂C=O溶媒、CFC₁₃基準、δppm) 46.1(1F, s)、-79.8(1F, dd)、-82.8(1F, d) -83.1(3F, s)、-111.7(2F, s)、-114.4(1F, m)

【0079】(3) 続いて、搅拌機、温度計、三方コック、ジュワーびん型トラップを備えた、2Lの四つ口フラスコ型反応容器にTHF 650mL、上記で得られたFSO₂CF₂CF₂OFC(CF₃)CNの130g(0.4mol)を装入し、窒素置換後、0°Cに冷却した。そこへ、3級アミンであるピリジン226g(7.15mol)と水7.2g(0.4mol)との混合溶液を搅拌下にゆっくりと滴下し加水分解反応を行った。滴下終了後、室温で3時間搅拌して反応を完結させた。

【0080】過剰量のイオン交換樹脂(SK-1BN、三菱化学社製、イオン交換基:スルホン酸基、イオン交換容量:5.7ミリ当量/g乾燥樹脂以上、粒径:50.0~650μm)をカラムに充填して、イオン交換樹脂の固定層を形成し、これに上部から反応溶液をゆっくり通液し、下部から流出させた。

【0081】かくしてイオン交換処理した反応溶液を回転型濃縮装置(エバボレータ)に装入し、エバボレーションを行って溶媒等を減圧で留出除去せしめ、濃縮液としてスルホン酸基含有フルオロニトリル $\text{HO-SO}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2\text{CN}$ 109.2g(0.338mol、収率84%)を得た。

【0082】 $^{19}\text{F-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{C=O}$ 溶媒、 CFCl_3 基準、 δ ppm) -81.3(1F, d d), -84.7(3F, s), -84.9(1F, d d) -114.8(1F, m), -119.2(2F, s)

【0083】LC/MS[Frit-FAB-(高速中性原子衝撃法)、衝突原子:Xe]により $[\text{M}-\text{H}]^-$ に相当する $m/z=322$ の強いピークを検出した。

【0084】[比較例1]攪拌機、温度計、滴下漏斗、冷却管を備えた、200mlの三つ口フラスコ型反応器にメタノール50ml、炭酸カリウム21.26g(0.15mol)を装入し、窒素置換後、0°Cに冷却した。そこへ、実施例1で合成した $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2\text{CN}$ を10g(0.03mol)ゆっくりと滴下し、加水分解反応を行った。滴下終了後、室温で3時間攪拌して反応を完結させた。

【0085】この上澄み液について $^{19}\text{F-NMR}$ 分析を

行ったところ、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基由来の46.1ppmのピークが消滅しており、加水分解反応の完了を示唆していたが、シアノ基の存在を示す-114.4ppmのピークも消滅しており、シアノ基も反応てしまっていることが分かった。すなわち、炭酸カリウムのようなアルカリによるフルオロスルホニル基の加水分解では、同時にシアノ基も反応してしまうと云う問題があることがわかる。

【0086】[比較例2]実施例1における反応中間生成物、すなわち、ピリジンと水を用いた加水分解反応後の反応粗液の一部を、イオン交換樹脂カラムに通液することなく、エバボレータに供給して濃縮した。濃縮液に過剰の濃硫酸を添加して、減圧蒸留を行ったが、蒸留分のシアノ基は、 $^{19}\text{F-NMR}$ 測定により確認したところ、反応して変質していることが分かった。すなわち、濃硫酸のごとく鉄酸を用いてスルホン酸型に変換すると、シアノ基の反応を伴うことが避けられないことがわかる。

【0087】

【発明の効果】本発明のスルホン酸基とシアノ基を両末端に合わせ持つ式(1)で表される含フッ素ニトリル化合物は、新規であり、トリアジン環含有の低分子電解質またはポリマー電解質の中間体として有用である。

【0088】また、本発明の方法に従えば、式(2)の化合物を出発物質として、3級アミンの存在下にフルオロホルミル基を加水分解し、これを酸型のイオン交換樹脂と接触させることにより、収率高く式(1)の含フッ素ニトリル化合物を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7
H01M 8/10
10/40
// C07D 251/24

F I (参考)
H01M 8/10
10/40
C07D 251/24 B

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB46 AC61 AD11
AD32 BA51 BB15 BB25 BB61
BC10 BC19 BC34 BE60
5G301 CD01 CE10
5H026 AA06 CX05
5H029 AJ05 AJ11 AM16 DJ09 EJ12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.